

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-317197

(43)Date of publication of application : 21.12.1989

(51)Int.Cl.

C30B 29/04

C23C 16/26

H01L 21/205

(21)Application number : 63-148903

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.1988

(72)Inventor : YAMAMOTO KENJI
OWADA YOSHIIHISA

(54) DIAMOND THIN FILM SUBSTRATE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to obtain a uniform and dense diamond thin film having good electric characteristics without pretreatment of a substrate by providing a silicone carbide film as an intermediate layer.

CONSTITUTION: An intermediate film consisting of a silicon carbide having 10 μ m-100 μ m, preferably 100 μ m-10 μ m film thickness is formed on a metallic substrate, ceramic substrate, etc., preferably by plasma CVD method and a diamond thin film having normally 0.1300 μ m, preferably about 0.2-100 μ m film thickness and 106/cm², preferably 108/cm² nucleus generation density is formed thereon, preferably by microwave CVD method to provide the diamond thin film substrate. The diamond thin film substrate has characteristics of 10¹³-10¹⁵ Ω cm specific resistance, 5-6 dielectric constant, 2.38-2.40 refractive index, 3.4-3.6g/cm³ density and preferably used for a protective film for semiconductor heat sink, bite, cutter drill, etc., reflectionpreventing film for infrared ray, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

平1-317197

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)12月21日

C 30 B 29/04
C 23 C 16/26
H 01 L 21/205

8518-4G

8722-4K

7739-5F 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ダイヤモンド薄膜基板およびその製法

⑯ 特 願 昭63-148903

⑰ 出 願 昭63(1988)6月16日

⑱ 発 明 者 山 本 憲 治 兵庫県神戸市垂水区舞子台6丁目6-530
⑱ 発 明 者 太 和 田 善 久 兵庫県神戸市北区大池見山台14-39
⑲ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
⑳ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外1名

明 細 書

1 発明の名称

ダイヤモンド薄膜基板およびその製法

2 特許請求の範囲

- 1 基板上に設けられた膜厚10Å～100Åのシリコンカーバイドからなる中間膜、さらにその上に設けられたダイヤモンド薄膜からなるダイヤモンド薄膜基板。
- 2 請求項1記載のダイヤモンド薄膜基板を製造するに際し、CVD法によってダイヤモンド薄膜を形成することを特徴とするダイヤモンド薄膜基板の製法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は均一で緻密なダイヤモンド薄膜を有するダイヤモンド薄膜基板およびその製法に関する。

〔従来の技術・発明が解決しようとする課題〕

従来、マイクロ波CVD法、熱フィラメントCVD法などの気相合成法によって、ダイヤモンド、シリコン、Mo、V、Ti、Taなどからなる基板上にダイヤモンド薄膜が形成されている。しかし、基板としてダイヤモンドでないものを用いた場合には、ダイヤモンドの核発生密度が小さく、膜状のダイヤモンドがえられないという欠点を有している。

この問題を解決するため

- (1) 基板を粒径1～100μm程度のダイヤモンドパウダーによって研磨し、そののち気相合成法によりダイヤモンド薄膜を形成させる方法
 - (2) 粒径1～100μm程度のダイヤモンドパウダーをエタノール中に分散させたもので基板を超音波研磨し、そののちダイヤモンド薄膜を形成させる方法
- などの方法が開発されている。

これらの方法によると未処理の基板と比較して核発生密度は向上するが、やはり緻密なダイ

ダイヤモンド薄膜はえられにくく、1 μm 以下の膜厚では膜状物がえられないという問題や、均一な核発生密度のものがえられず、面内において核発生密度の分布が生じ、均一な膜が形成できないという問題がある。また電気的特性においても、粒界などの影響のためか天然ダイヤモンドと比べてかなり特性の劣ったものしかえられないという問題がある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、これらの従来法によってえられるダイヤモンド薄膜基板の欠点を改善すべく鋭意研究を重ねた結果、シリコンカーバイド膜を中間膜として設けたのち、特定の条件でダイヤモンド薄膜を形成させることにより、ダイヤモンドペーストまたはダイヤモンドパウダーによって基板の前処理をしなくても、均一で緻密で電気的特性の良好なダイヤモンド薄膜がえられることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、
基板上に設けられた膜厚10Å～100 μm のシリコ

ンカーバイドからなる中間膜、さらにその上に設けられたダイヤモンド薄膜からなるダイヤモンド薄膜基板および
前記ダイヤモンド薄膜基板を製造するに際し、CVD法によってダイヤモンド薄膜を形成することを特徴とするダイヤモンド薄膜基板の製法に関する。

〔実施例〕

本発明に用いられる基板としては、たとえばCu、V、Mo、Ti、Ta、Cu合金、Al合金、Ti合金、TiC、TiNなどの金属製の基板、パイコール、ミオセラム、アルミナ、ジルコニア、マグネシアなどのセラミックス製の基板、結晶Si、GaAs、InPなどの半導体基板などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

本発明においては、前記基板上に膜厚10Å～100 μm 、好ましくは100 Å～10 μm のシリコンカーバイドからなる中間膜が形成された基板が用いられる。

前記膜厚が10Å未満になると均一なシリコン

— 3 —

カーバイド膜がえられず島状になり、100 μm をこえると応力の値が大きくなり、基板のそりが大きくなる。

前記シリコンカーバイドとは、炭素含量が好ましくは40 at%以上（ケイ素と炭素との合計量に対する割合、以下同様）、さらに好ましくは50～70 at%、ケイ素含量が好ましくは80 at%以下（ケイ素と炭素との合計量に対する割合、以下同様）、さらに好ましくは90～50 at%で、水素原子、ハロゲン原子などを好ましくは10 at%以下（全原子に対する割合）、さらに好ましくは5 at%以下の範囲で含有しているものであり、水素原子、ハロゲン原子などとして、とくに水素原子を5 at%以下の範囲で含有するものが好ましい。

前記シリコンカーバイドからなる中間膜は、多結晶のシリコンカーバイド膜であってもよく、アモルファスまたは微結晶を含むアモルファスシリコンカーバイド膜であってもよいが、アモルファスまたは微結晶を含むアモルファスシリ

— 4 —

コンカーバイド膜であるのが、核発生密度が向上するなどの点から好ましい。

前記シリコンカーバイド膜の形成方法にはとくに限定はなく、基板上に所定のシリコンカーバイド膜を形成しうるかぎりいかなる方法によって形成してもよいが、成膜方法、成膜時の条件などにより形成されたシリコンカーバイド膜の構造などが異なるため、適宜選択して採用するのが好ましい。

前記成膜方法としては、たとえばスパッター法、蒸着法、CVD法、プラズマCVD法などの方法があげられるが、これらのうちではたとえば第7図に示すような装置を用いたプラズマCVD法で形成するのが、より低温で緻密なシリコンカーバイド膜が形成されるため好ましい。

第7図はRFを用いてシリコンカーバイド膜を形成させる装置の一例を説明するための図である。

RF電源(1)、マッチング回路(2)およびRF電極(3)により発振せしめられたRFにより、反応ガス入

— 5 —

— 650 —

— 6 —

口(4)から導入された $\text{CH}_4 + \text{SiH}_4 + \text{H}_2$ などの反応ガスをOBS(プラズマ分光分析)により制御しながらプラズマ化し、ヒーター(5)上の基板(6)にシリコンカーバイドを堆積させ、排気ガスは排気ガス出口(7)より排出される。

プラズマCVD法でシリコンカーバイド膜を形成する際の条件としては、成膜時の基板温度が $800 \sim 800^\circ\text{C}$ であるのが緻密なシリコンカーバイド膜を均一にうるという点から好ましく、 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ であるのがさらに好ましい。また反応圧力としては通常 $0.1 \sim 10\text{Torr}$ 程度、好ましくは $0.8 \sim 2\text{Torr}$ 程度が採用される。

プラズマCVD法により形成したシリコンカーバイド膜は処理なしに中間層として使用可能であるが、アニール処理によって膜の耐熱性、膜のネットワーク化をさらに進めることにより一層緻密な膜をうることができ、より好ましいシリコンカーバイド膜を形成しうる。アニール時の雰囲気としては、真空中または N_2 中が好ましい。

— 7 —

ダイヤモンド薄膜などと比較して、均一でより緻密なダイヤモンド薄膜がえられる。

前記膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ 程度未満になると膜になりにくくなる傾向が生じ、 $300 \mu\text{m}$ 程度をこえるとダイヤモンド薄膜の応力で基板から剥離しやすくなる傾向が生じる。

つぎにダイヤモンド薄膜の成膜方法について説明する。

ダイヤモンド薄膜の成膜には現在用いられているいずれの方法(プラズマCVD法、熱フィラメント法、熱プラズマ法など)を用いてもよいが、プラズマCVD法、とくにたとえば第8図に示すような装置を用いたマイクロ波CVD法が安定性、均一性などの点から優れている。

第8図はマイクロ波励起プラズマを用いてダイヤモンド薄膜を形成させる装置の一例を説明するための図である。

通常、 2450MHz のマイクロ波発振機(8)で発振せしめられたマイクロ波がアイソレータ(9)を経由し、整合器(10)でマッチング調整されたのち、

前記アニール処理の条件としては、 $700 \sim 1400^\circ\text{C}$ で2時間程度の条件が一般的で、 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ で2時間程度アニールするのが好ましい。

本発明のダイヤモンド薄膜基板は前記シリコンカーバイド膜上にダイヤモンド薄膜が設けられた基板である。

前記ダイヤモンド薄膜とは、ラマンスペクトル法、X線回折法によりダイヤモンドと同定可能なもので、実質的に無定形炭素(アモルファスカーボン)やグラファイトを含まないダイヤモンドが基板面上の所望の部分に実質的に均一かつ緻密に形成され、薄膜状態になっているもののことであり、膜厚としては通常 $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $0.2 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、核発生密度としては 10^6 個/ cm^2 程度以上、好ましくは 10^8 個/ cm^2 程度以上のものである。

本発明におけるダイヤモンド薄膜は、前記のごときダイヤモンドが通常は $10^7 \sim 10^{10}$ 個/ cm^2 程度形成されたものであるため、従来のダイヤモンドペーストなどを用いて研磨してえられたダ

— 8 —

導波管(12)をとってプラズマゾーン(14)に導かれ、反応ガス入口(13)から導入された $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ などの反応ガスをOBS(プラズマ分光分析)により制御しながらプラズマ化し、シリコンカーバイド膜を有する基板(15)上に堆積させ、排気ガスは排気ガス出口(16)より排出される。この際、冷却水入口(17)より冷却水を供給し、プランジャー(18)を用いてプラズマが基板(15)上に発生するように調整される。なお、図中、(19)は電力モニターである。

ダイヤモンド薄膜は、たとえば基板温度 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 程度、さらに好ましくは $850 \sim 900^\circ\text{C}$ 程度、反応圧力 $5 \sim 300\text{Torr}$ 程度、好ましくは $20 \sim 100\text{Torr}$ 程度で、好ましくは $800\text{V} \sim 1\text{kV}$ 程度のマイクロ波を用いたマイクロ波CVD法のごとき方法によるのがよい。

このようにしてえられたダイヤモンド薄膜基板は、比抵抗 $10^{13} \sim 10^{16} \Omega \text{cm}$ 、誘電率 $5 \sim 6$ 、屈折率 $2.38 \sim 2.40$ 、硬度 >8000 、密度 $3.4 \sim 3.8 \text{g/cm}^3$ のごとき特性を有し、半導体ヒートシ

— 9 —

—651—

— 10 —

ンク、バイトまたはカッタードリルの保護膜、赤外線用反射防止膜、スピーカー用振動板などの用途に好適に使用されうる。

つぎに本発明の基板を実施例に基づき説明する。

実施例 1 および比較例 1

第 7 図に示すようなプラズマ CVD 装置を用いて、 CH_4 75SCCM、 SiH_4 15SCCM、 H_2 100SCCM、圧力 1 Torr、基板温度 350℃、RF パワー 400W なる成膜条件にて基板である単結晶シリコン面 (511) 上に 3000 Å の厚さのシリコンカーバイド膜を堆積させた。

堆積させた膜中の C 量を X 線光電子分光 (XPS) 法にて調べたところ、80 at% で、反射型の FTIR 法により求めた膜中の水素量は 10 at% であった。

そののち、電気炉を用いて昇温速度 20℃/min で昇温し、900℃で 2 時間保持したのち冷却速度 20℃/min で冷却してアニールした。

アニール後の膜中の水素量は 2 at% であった。

— 1 1 —

えられたダイヤモンド薄膜基板をラマンスペクトル法および X 線回折法にしたがって評価したところ、無定形炭素 (アモルファスカーボン) やグラファイトを含まないダイヤモンドであった。

比較のためにシリコンカーバイド膜を設けていない他は前記と同様にして作製したダイヤモンド薄膜の SEM 写真を第 3 図および第 4 図 (それぞれ 5000 倍および 400 倍) に示す。なお、シリコン基板はダイヤモンドペーストにて研磨していないものを用いた。

第 1 図～第 4 図から、シリコンカーバイド膜を中間層として設けることにより、飛躍的に核発生密度が増加することがわかる。

実施例 2

第 7 図に示すような装置を用いて、 CH_4 70 SCCM、 SiH_4 20SCCM、 H_2 100SCCM、圧力 1 Torr、基板温度 400℃、RF パワー 400W なる成膜条件にて、実施例 1 と同様にして基板である単結晶シリコン (111) 上に膜厚 1000 Å のシリコンカーバ

イド膜を堆積させた。また、X 線回折法により結晶性を調べたが、明瞭なピークは存在しておらず、アモルファス構造であることを確認した。

つぎに、第 8 図に示すようなマイクロ波 CVD 装置の BN 製のホルダー上に前記シリコンカーバイド膜を形成したシリコン基板をセットし、

CH_4 15SCCM、 O_2 8SCCM、 H_2 100SCCM、圧力 40 Torr、マイクロ波 (MW) パワー 400W、基板温度 850℃ なる成膜条件でダイヤモンド薄膜を形成させた。

えられたダイヤモンド薄膜を形成させた基板表面を走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察したところ、第 1 図および第 2 図 (それぞれえられたダイヤモンド薄膜の 5000 倍および 400 倍の SEM 写真で、薄膜を構成するダイヤモンド粒子の構造 (形状)、分布状態などを示す) に示すように、表面全体に均質かつ高密度にダイヤモンドが形成されたダイヤモンド薄膜基板がえられていた。なお、ダイヤモンド薄膜の核発生密度は $10^7 \sim 10^8$ 個/cm² であった。

— 1 2 —

イド膜を堆積させた。

堆積させた膜中の C 量を XPS 法にて調べたところ、55 at% で、反射型の FTIR 法より求めた膜中の水素量は 8 at% であった。

そののち、電気炉を用いて昇温速度 20℃/min で昇温し、900℃で 2 時間保持したのち冷却速度 20℃/min で冷却してアニールした。

アニール後の膜中の水素量は 1 at% であった。また、X 線回折法によりアモルファス構造であることを確認した。

つぎに、ダイヤモンドペーストにてシリコンカーバイド膜を形成した基板を 2 分間程度研磨した。

SEM (5 万倍) で研磨後の表面状態を調べたが、シリコンカーバイド膜上に傷などは観察されず、またシリコンカーバイド膜のはがれも全く認められなかった。

そののち、第 8 図に示す装置を用い、実施例 1 と同様にして CH_4 15SCCM、 O_2 8SCCM、 H_2 100SCCM、圧力 40 Torr、MW パワー 400W、基板温

— 1 3 —

— 1 4 —

度 850 °C なる成膜条件でダイヤモンド薄膜を形成させた。

えられたダイヤモンド薄膜を形成させた基板表面を SEM を用いて観察したところ、第 5 図（えられたダイヤモンド薄膜の 1000 倍の SEM 写真）に示すように、表面全体に均質かつ高密度にダイヤモンドが形成されたダイヤモンド薄膜基板がえられていた。なお、ダイヤモンド薄膜の核発生密度は $10^8 \sim 10^9$ 個/cm² であった。

えられたダイヤモンド薄膜基板の結晶性を実施例 1 と同様にして評価したところ、無定形炭素およびグラファイトを含まないダイヤモンド薄膜であった。

比較のためにシリコンカーバイド膜を設けず、シリコンウエハーをダイヤモンドペーストで同様に 2 分間研磨し、第 8 図に示す装置を用いて同条件にてダイヤモンドを増殖させてえられたダイヤモンド薄膜の 1000 倍の SEM 写真を第 6 図に示す。

第 5 図および第 8 図から、シリコンカーバイ

ド膜を中間層とすることにより緻密なダイヤモンド薄膜がえられることがわかる。

なお、実施例 1 ～ 2 と同様にして作製した厚さ 8 μm のシリコンカーバイド膜のビッカース硬度は、3000 ～ 4000 で、単結晶シリコンカーバイドと同程度に高硬度のものであった。

ダイヤモンドペーストにてシリコンカーバイド膜を研磨する効果は、より硬いものをダイヤモンドでペーストすることにより一層鋭利な傷が発生し、核発生密度が増加したと考えられる。

〔発明の効果〕

本発明のダイヤモンド薄膜基板は、基板上にシリコンカーバイド膜を設けた上に、実質的に無定形炭素やグラファイトを含まないダイヤモンドを設けた従来存在しなかったダイヤモンド薄膜基板である。このような基板が本発明の方法によりえられる。

4 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図はそれぞれ実施例 1 でえ

— 1 5 —

られた本発明のダイヤモンド薄膜基板表面を 5000 倍および 400 倍で観察したばあいの SEM 写真で、薄膜を構成するダイヤモンド粒子の構造（形状）、分布状態などを示す写真、第 3 図および第 4 図はそれぞれ比較例 1 でえられた基板表面を 5000 倍および 400 倍で観察したばあいの SEM 写真で、薄膜を構成するダイヤモンド粒子の構造（形状）、分布状態などを示す写真、第 5 図は実施例 2 でえられた本発明のダイヤモンド薄膜基板表面を 1000 倍で観察したばあいの SEM 写真、第 6 図は比較例 2 でえられた基板表面を 1000 倍で観察したばあいの SEM 写真、第 7 図はシリコンカーバイド膜を形成するのに用いる RF プラズマ CVD 装置の一例に関する説明図、第 8 図はダイヤモンド薄膜を形成するのに用いる MW プラズマ CVD 装置の一例に関する説明図である。

（図面の主要符号）

(G) : 基板

(D) : シリコンカーバイド膜を有する基板

— 1 7 —

— 1 6 —

図 1

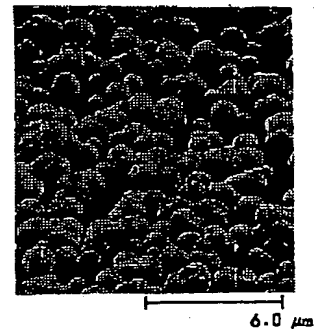


図 2

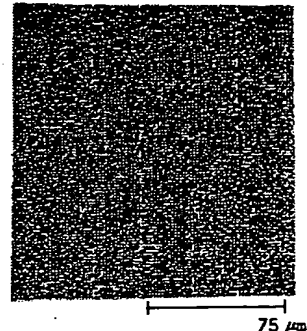


図 3

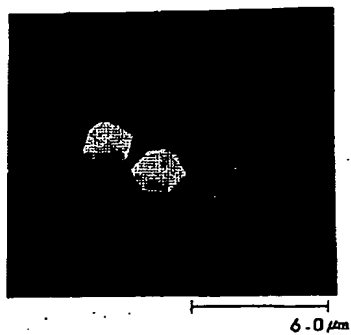


図 5

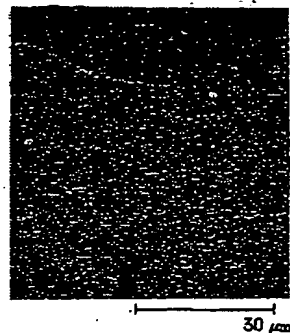


図 4

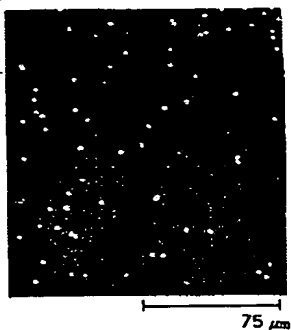


図 6

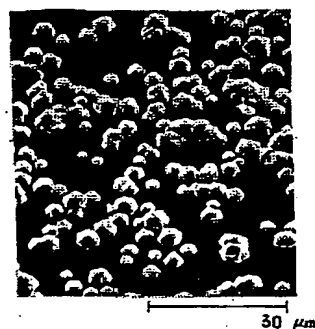


図 7

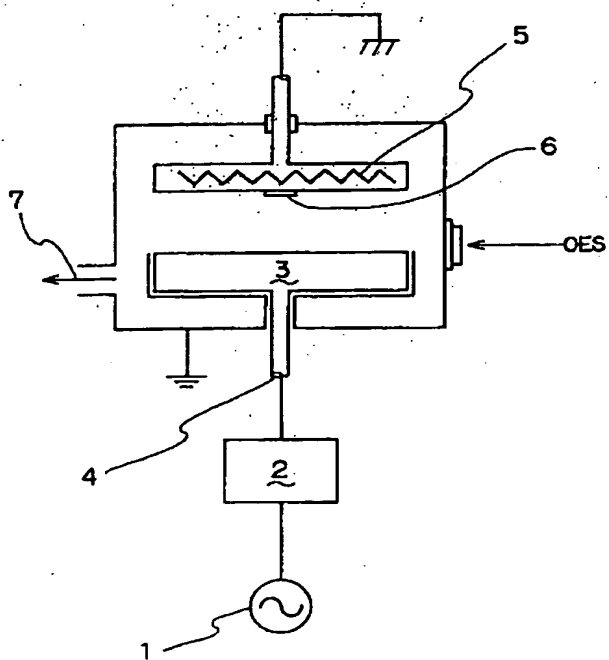
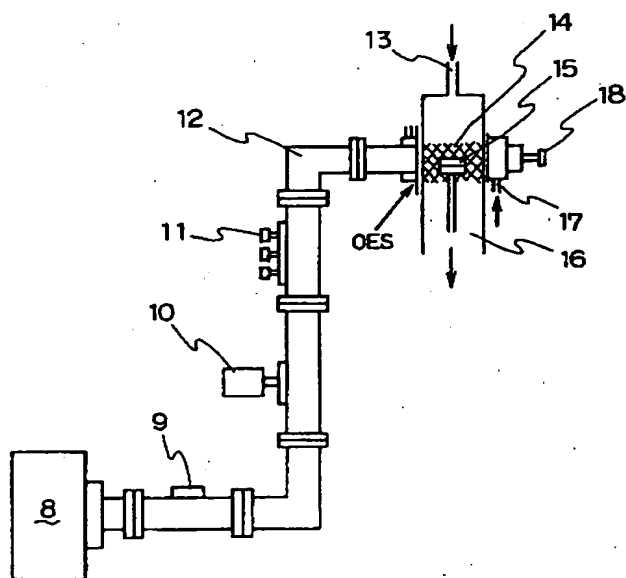


図 8



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.